

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-210937

(43)Date of publication of application : 29.07.2004

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2002-381856

(71)Applicant : CANON FINETECH INC

(22)Date of filing : 27.12.2002

(72)Inventor : OKAWA TAKAYUKI
MORIOKA JUNKO

(54) WATER BASE INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water base ink which forms, with an inkjet printer, an image excellent in fixability, fretting resistance, water resistance, and light resistance.

SOLUTION: The water base ink comprises water, a coloring material, and a block copolymer; the coloring material and the block copolymer are composited to form a core-cell structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-210937

(P2004-210937A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 11/00

B41J 2/01

F1

C09D 11/00

B41J 3/04 101Y

テーマコード(参考)

2C056

4J039

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-381856(P2002-381856)
(22) 出願日 平成14年12月27日(2002.12.27)

(71) 出願人 000208743
キヤノンファインテック株式会社
茨城県水海道市坂手町5540-11
(74) 代理人 100077698
弁理士 吉田 勝広
(74) 代理人 100098707
弁理士 近藤 利英子
(74) 代理人 100107788
弁理士 吉田 広志
(72) 発明者 大川 隆行
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピ
ア株式会社内
(72) 発明者 森岡 淳子
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピ
ア株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットプリンターによる画像形成において、形成される画像の定着・耐擦過性、耐水性、耐光性に優れた水性インクを提供すること。

【解決手段】 水、色材、及びブロックコポリマーを含有する水性インクにおいて、色材とブロックコポリマーとが複合化しコアセル構造を形成してなることを特徴とする水性インク。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項1】**

水、色材、及びブロックコポリマーを含有する水性インクにおいて、色材とブロックコポリマーとが複合化しコアセル構造を形成してなることを特徴とする水性インク。

【請求項2】

色材が、表面酸化処理、若しくは表面付加反応による親水性官能基を付与されたことにより自己分散性を示している、請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】

色材の粒度分布をキュムラント法で解析して求められた多分散指数が、0.2以下である請求項1又は2に記載の水性インク。

【請求項4】

ブロックコポリマーが、親水性セグメントと疎水性セグメントからなるブロックコポリマーである請求項1から3の何れか1項に記載の水性インク。

【請求項5】

ブロックコポリマーが、ポリビニルエーテル構造を含み、刺激応答性を有する請求項1から4の何れか1項に記載の水性インク。

【請求項6】

ブロックコポリマーが応答する刺激が、pH変化又は温度変化である請求項1から5の何れか1項に記載の水性インク。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はインクジェット記録に適した、水性インクに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、オフィスや家庭等で使用されるインクジェットプリンターには、環境安全面への配慮から溶剤系インクは用いられず、水溶性染料を色材とする水性インクが一般的に用いられている。しかし、画像の耐水性・耐光性が不十分であるという点から更なる改良を必要としている。この問題を解決するために、耐候性に優れた顔料、若しくは分散染料が水溶性染料に代わる色材として広く用いられているが、実際問題として上記色材を水性インクとして用いるには水性媒体中で安定に分散させる必要がある。

【0003】

分散安定化の方法として分散剤を添加する場合があるが、単に色材と分散剤とを混合・粉碎する手法ではシャープな粒径分布は得られず、また吐出安定性等のインクの物性コントロールの面から添加量に制限がある。また色材表面を親水性に改質する方法もあるが、定着性が低いため耐擦過性・耐マーカ性性が不十分であった。これらを改善するにあたり、顔料・分散染料に分散安定性及び接着性を付加させる目的で、様々なポリマーの添加・手法が検討されているが、分散安定性付与能力と耐水性が相反する効果であったり、ポリマー濃度がインク粘度に寄与し吐出性に影響する等、従来これらの特性を満足するインクは得られていなかった。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、分散安定性及び吐出安定性を損なうことなく定着性に優れ、且つ耐擦過性、耐水性、及び耐光性に優れた水性インクを提供することにある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

即ち本発明は、水、色材、及びブロックコポリマーを含有する水性インクにおいて、色材とブロックコポリマーとが複合化しコアセル構造を形成してなることを特徴とする水性インクである。また本発明は、(2)色材が、表面酸化処理、若しくは表面付加反応による親水性官能基を付与されたことにより自己分散性を示している、上記の水性インクであ

10

20

30

40

50

る。また本発明は、(3) 色材の粒度分布をキュムラント法で解析して求められた多分散指数が、0.2以下である上記の水性インクである。また本発明は、(4) ブロックコポリマーが、親水性セグメントと疎水性セグメントからなるブロックコポリマーである上記の水性インクである。また本発明は、(5) ブロックコポリマーが、ポリビニルエーテル構造を含み、刺激応答性を有する上記の水性インクである。また本発明は、(6) ブロックコポリマーが応答する刺激が、pH変化又は温度変化である上記の水性インクである。

【0006】

【発明の実施の形態】

次に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明で色材として使用する顔料ないし染料は、表面に、アニオン性官能基、カチオン性官能基、ノニオン性官能基、水酸基等の親水性官能基の少なくとも1つを持つ自己分散性の色材であることが好ましく、過酸化水素やオゾン等の酸化剤を用いて該色材表面を酸化処理、又は付加反応にて親水性官能基を表面に付与した色材であることが好ましい。

10

【0007】

本発明の色材として自己分散性の顔料ないし染料を用いた場合、それ自体が水性インク中における分散安定性を示すため、コアセル形成時の色材が均一化し、結果として粒径分布の狭い分散体が得られる。更には、分散剤の使用量を抑制することが可能となり、上記した効果に加えて水性インク中での物性の容易な制御、良好なインク吐出安定性が得られる。

【0008】

20

上記の自己分散性の色材は、その粒度分布をキュムラント法で解析して求められた多分散指数が、通常0.2以下であることが好ましい。ここでいう、多分散指数とは、動的光散乱法で求められる値であり、 μ/G^2 の計算式から得られる値である。 μ とはキュムラント法の2次係数の値であり、Gとはキュムラント法の減衰定数を表わす。多分散指数が0.2を超えると、自己分散性色材の粒子径分布が広く、粒子径の大きなものも色材の中に存在することになり、水性インクの吐出安定性が悪くなる場合がある。分散方法としては、必要であれば従来公知の分散装置が使用でき、また、必要に応じて遠心分離や濾過方法等により、インク中に残っている可能性のある粗大粒子を除去することが好ましい。

【0009】

また、レーザーゼータ電位計にて測定した、上記の自己分散性色材表面のゼータ電位は、色材粒子が水性インク中で安定に分散するためには、 $-100 \sim -20$ mVの範囲であることが好ましい。また、レーザー粒径解析システムにて測定した、上記自己分散性色材の平均粒径は、通常、 $30 \sim 300$ nmの範囲であるが、安定な分散性、吐出性を得るには、平均粒径が 200 nm以下、更には 100 nm以下であることが好ましい。

30

【0010】

以上のような自己分散性の色材は、従来公知の方法で製造して水分散液とし、この分散液の状態又はプレスケーキの状態で使用することが好ましい。また、市販品を使用する場合にも、分散液又はプレスケーキの状態で使用することが好ましい。これらの分散液又はプレスケーキを一旦乾燥して粉末にすると、該色材粒子が凝集してしまい、再度の微分散が容易ではないためである。

40

【0011】

尚、本発明に使用される自己分散性色材としては、有機顔料・染料及び無機顔料の何れでもよく、無色又は淡色の色材、金属光沢色材を使用してもよい。また、本発明のために新規に合成した顔料・染料を用いてもよい。なかでも、耐候性の面からは、以下のような顔料が好ましい。

【0012】

黒色の顔料としては、例えば、Raven 760 Ultra、Raven 1060 Ultra、Raven 1080、Raven 1100 Ultra、Raven 1170、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 Ultra、Raven 3500、Raven 52

50

50、Raven5750、Raven7000、Raven5000ULTRA II、Raven1190ULTRA II (以上、コロニアン・カーボン社製) ; Black Pearls L、MOGUL-L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製) ; Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Special Black550、Printex35、Printex 45、Printex55、Printex85、Printex95、Printex U、Printex140U、PrintexV、Printex140V (以上、デグッサ社製) ; No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA600、MA77、MA8、MA100、MA230、MA220 (以上、三菱化学社製) 等が挙げられる。

【0013】

シアン色の顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment

Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment

Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等が挙げられる。

【0014】

マゼンタ色の顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等が挙げられる。

【0015】

黄色の顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられる。

【0016】

上記の色材の、水性インクに占める割合は、インク全質量に対して、0.1～20質量%であることが好ましく、更には1～10質量%であることが好ましい。色材の量が0.1質量%未満では印字画像に十分な画像濃度が得られない場合があり、20質量%を超えると、ノズルにおける目詰まり等の吐出安定性が低下するだけで、画像の濃度が特別向上し

10

20

30

40

50

ない場合があるためである。

【0017】

本発明で使用するブロックコポリマーは、インクが紙等の被記録媒体に付与された後は、被記録媒体に対して自己分散性顔料を定着させる作用をするものである。これらは、ポリマーの物性を最適化すべく、親水性ブロック及び疎水性ブロックの2種以上のブロックからなる共重合体であり、ポリビニルエーテル構造を含み、刺激応答性を有するものが好ましい。また、ポリマーを構成する各モノマー成分の刺激応答性を最大限に高性能化させるために、共重合体の形態はブロック、グラフト、グラジュエーション等が好ましい。

【0018】

上記ブロックコポリマーを形成する、疎水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。

10



上記の一般式(1)において、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表わす。また、芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。 R^1 の炭素数は1~18が好ましい。

【0019】

また R^1 は、 $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_p-R^4$ 若しくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ で表わされる基でもよい。この場合、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基(芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。)、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲でフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 R^4 の炭素数は1~18が好ましい。 p は1~18が好ましく、 m は1~36が好ましく、 n は0又は1であるのが好ましい。

20

30

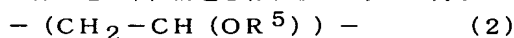
【0020】

R^1 及び R^4 において、アルキル基又はアルケニル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイル等であり、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等である。

【0021】

次に、親水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(2)で選ばれる繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。

40



上記の一般式(2)において、 R^5 は、 $-(CH_2-CH_2-O)_k-R^6$ 、 $-(CH_2)_m-(O)_n-R^6$ 、 $-R^7-X$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_k-R^7-X$ 、 $-(CH_2)_m-(O)_n-X$ で表わされる基である。この場合、 R^6 は、水素原子、炭素数1から4までの直鎖又は分枝状のアルキル基、及び $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ を表わし、 R^7 はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基のような脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ピリジレン基、ベンジレン基、トルイレン基、キシリレン基、アルキルフェニレン基、フェニレンアルキレン基、ビフェニレン基、フェニ

50

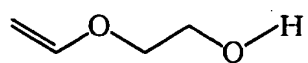
ルビリジレン基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。Xはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれるアニオン性を有する基を表わす。R⁷の炭素数は1～18が好ましい。kは1～18が好ましく、mは1～36が好ましく、nは0又は1であるのが好ましい。

【0022】

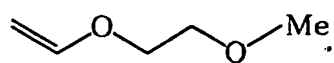
下記にそのモノマー（I-a～I-o）及びポリマー（II-a～II-e）の構造を例示するが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されるものではない。

【0023】

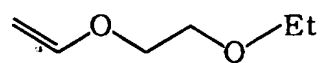
【化1】



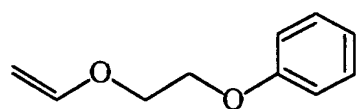
(I-a)



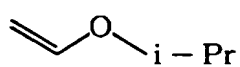
(I-b)



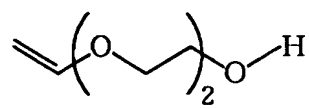
(I-c)



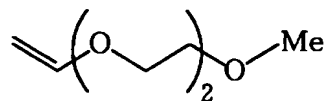
(I-d)



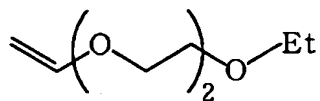
(I-e)



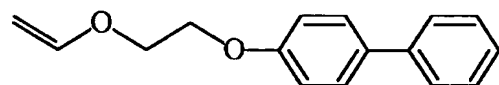
(I-f)



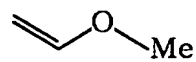
(I-g)



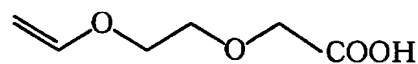
(I-h)



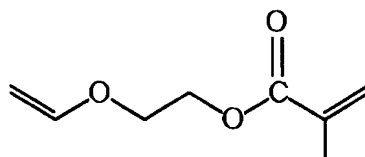
(I-i)



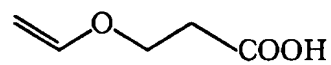
(I-j)



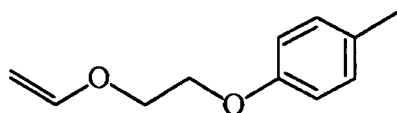
(I-k)



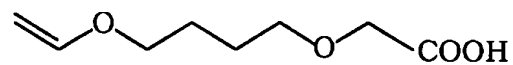
(I-l)



(I-m)



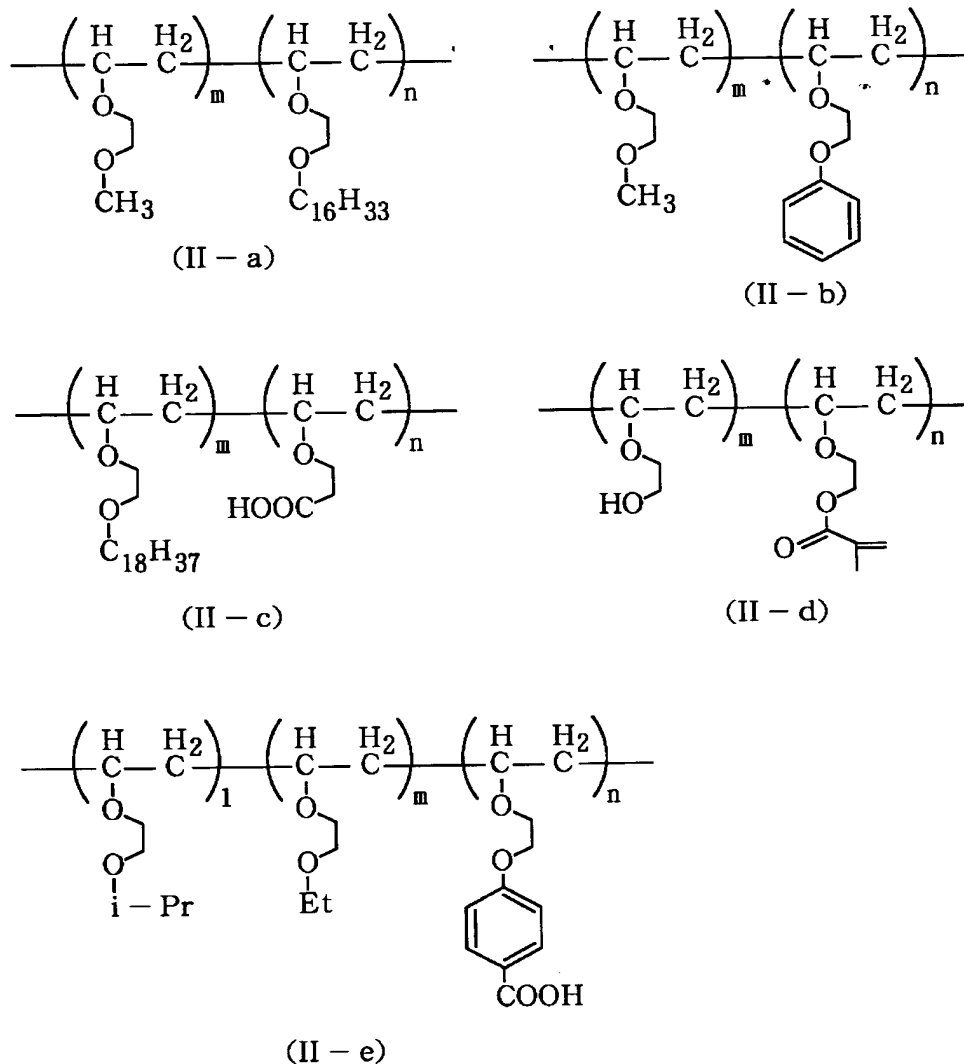
(I-n)



(I-o)

【0024】

【化2】



【0025】

更に、ポリビニルエーテルの繰り返し単位数（上記（II-a）～（II-e）においては、m、n、1）は、それぞれ独立に、1～10、000であることが好ましい。また、その合計が（上記（II-a）～（II-e）においては、m+n+1）、10～20、000であることがより好ましい。数平均分子量は、500～20、000、000が好ましく、1、000～5、000、000がより好ましく、2、000～2、000、000が最も好ましい。

【0026】

このようなブロックコポリマーが水性インク中に占める割合としては、インク全質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。また、ブロックコポリマーと色材との水性インク中における含有比率は、固形分質量比で、好ましくはブロックコポリマー：色材＝1：100～2：1であると、水性インクの吐出安定性や保存安定性が向上する。

【0027】

以上のような、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば、特開平11-80221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的で

ある。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他に HI/I_2 系、 HCl/SnCl_4 系等で行うこともできる。

【0028】

本発明に用いられるブロックコポリマーは、これを添加することによる刺激応答性の付与が第一の目的であるが、同時にそれ以外の機能（例えば、顔料のような粒状固体の分散性）を付与することもできる。このブロックコポリマーが反応する刺激としては特に限定はないが、好ましくは、電磁波（紫外線、可視光線、赤外線等）への暴露、電場印加、温度変化、pH変化、化学物質の添加、水性インクの濃度変化、電子線照射等が挙げられる。なかでも、pH変化、温度変化、水性インクの濃度変化等に応答するようにポリマー設計することが好ましい。

10

【0029】

pH変化による刺激の応答に関しては、水性インクのpHの範囲が3～12で応答をすることが好ましく、更に、被記録媒体上でのpHの範囲が3～8で応答をすることがより好ましい。pH変化による応答の態様としては、例えば、溶解性の変化、極性変化、相転移（ゾルゲル転移、液晶）等を挙げる事ができる。このような刺激に応答するポリマーの構造は、例えば、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル等のアルコキシビニルエーテル誘導体をモノマー成分として含むコポリマーや、これらとポリメタクリル酸等のポリカルボン酸とのポリマーブレンドを挙げる事ができる。

20

【0030】

温度変化による刺激の応答に関しては、応答の態様として、例えば、溶解性の変化、極性変化、相転移（ゾルゲル転移、液晶）等が挙げられる。温度変化の範囲は、水性インクの相転移温度の前後にわたる範囲が好ましく、更には、臨界ゲル化温度前後にわたる範囲がより好ましい。このような刺激に応答するポリマーの構造は、例えば、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル等のアルコキシビニルエーテル誘導体をモノマー成分として含むコポリマーを挙げる事ができる。特に、ポリ（（2-メトキシエチルビニルエーテル）-（2-エトキシエチルビニルエーテル））ブロック共重合体では、ブロックポリマーにすることで、20℃付近において急激な粘度変化が生じる。

30

【0031】

また、濃度の変化による刺激とは、例えば、水性インクの水が蒸発又は吸収されることにより、又は水性インク中の溶解されたポリマーの濃度が変化することにより、水性インクの濃度が変化する場合である。この刺激に関しては、水性インクの相転移濃度前後にわたる範囲の濃度変化が好ましく、更には臨界ゲル化濃度前後の濃度変化がより好ましい。このような刺激に応答するポリマーの構造は、例えば、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル等のアルコキシビニルエーテル誘導体や、2-フェノキシエチルビニルエーテル等のアリールオキシビニルエーテル誘導体等をモノマー成分として含むコポリマーが挙げられる。

40

【0032】

電磁波への暴露による刺激に関しては、電磁波の波長範囲が100～800nm程度の場合に応答することが好ましい。電磁波への暴露による刺激の応答は、例えば、溶解性変化、フォトクロミズム、光異性化、光二量化、相転移（ゾルゲル転移、液晶）等を挙げる事ができる。このような刺激に応答するポリマーの構造は、例えば、2-ビニロキシエチルメタクリレート等の重合官能基を有するビニルエーテル誘導体をモノマー成分として含むコポリマーを挙げる事ができる。更にこれらの刺激のうち、2種類以上の刺激を組み合わせることも可能である。

【0033】

本発明の水性インクは、前記の色材、及びブロックコポリマーを分散又は溶解させる液媒

50

体が必要であり、該液媒体は、少なくとも水が必要であり、必要に応じて水溶性の有機溶剤を含むことができる。本発明の水性インクに使用できる水溶性有機溶剤としては、水溶性の有機溶剤であれば制限なく使用することができ、2種以上の水溶性有機溶剤の混合溶剤としても使用できる。このような混合溶剤として使用する場合は、混合した場合に液状であれば、固体の水溶性有機化合物が含有されていてもよい。

【0034】

このような水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、チオジグリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、ポリエチレングリコール等のジオール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；ジメチルスルホキシド、ダイアセトンアルコール、グリセリンモノアリルエーテル、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、 β -ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

【0035】

これらのなかでも、沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を使用すると、ノズル先端部での水性インク濃縮が抑制されるため好ましい。これらの水溶性有機溶剤の水性インク中に占める割合としては、インク全質量に対して、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

【0036】

尚、本発明のインクには、前記成分以外にも、例えば、界面活性剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤等の各種の添加剤を添加してもよい。また、本発明の水性インクの粘度は、25℃において1.0～5.0mPa・sであることが好ましい。

【0037】

本発明の水性インクを使用する場合、印字特性を最適にするために、ブロックコポリマーがpHに刺激応答する場合は、紙等の記録媒体の紙面pHがブロックコポリマーの臨界ゲル化pH前後のものを使用したり、印字前後にブロックコポリマーの臨界ゲル化pH前後の透明液を噴射する等の手段をとることができる。また、ブロックコポリマーが温度に刺激応答する場合は、紙等の記録媒体の紙面温度を樹脂の臨界ゲル化温度前後に予め調整する等の手段をとることができる。ブロックコポリマーが電磁波への暴露による刺激応答がある場合は、紙等の記録媒体への印字後、電磁波を照射する等の手段をとることができる。

【0038】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、実施例により限定されるものではない。尚、以下の記載で「部」又は「%」とあるものは特に断らない限り質量基準である。

また、以下の実施例において、平均粒子径は動的光散乱法（商品名：レーザー粒径解析システムPAR-I I I；大塚電子（株）社製）、ゼータ電位は電気泳動光散乱法（商品名：レーザーゼータ電位計ELS-6000；大塚電子（株）社製）、ブロックコポリマーの分子量及び分子量分布はGPC（Gel Permeation Chromatography）（商品名：HLC-8220GPC；東ソー（株）社製）、ブロックコポリマーの同定にはNMR（核磁気共鳴分光法）（商品名：DPX400；ブルカー・バイオスピン（株）社製）を用いて測定した値である。

【0039】

まず、実施例及び比較例に使用する、自己分散性色材分散液の作成方法を説明する。

（ブラック分散液-1）

市販のカーボンブラックであるMA8（三菱化学社製）500gを、イオン交換水（以下、水と記載する。）15,000mlによく混合及び分散した後、これにペルオキシ二硫酸アンモニウムを1,000g投入して、60～70℃で8時間攪拌した。得られたスラリーを、分画分子量10,000の限外濾過膜（東洋濾紙社製）で濾過し、濾液の電導度が0.5ms/cm以下まで脱塩した。更に、固形分濃度を20%まで濃縮し、25%の水酸化カリウムを20g滴下し、分散液のpHを8に調整した。最終的には、水を加えて固形分濃度15%に調整した。得られた分散液中の顔料は、平均粒子径131nm、多分散指数0.16、ゼータ電位-38mVであった。

【0040】

（ブラック分散液-2）

上記ブラック分散液-1の作製方法の仕込み量のみを変更して分散液を作製した。

- ・カーボンブラック 200g
- ・イオン交換水 1,000ml
- ・ペルオキシ二硫酸アンモニウム 1,000g

得られた分散液中の顔料は、平均粒子径81nm、多分散指数0.11、ゼータ電位-82mVであった。

【0041】

（シアン分散液）

カーボンブラックに替えて、市販のフタロシアニンブルー顔料であるファストゲン・ブルー・TGR（大日本インキ化学工業（株）社製のC. I. ピグメントブルー15:3）を用いた以外は、上記ブラック分散液-2と同様の方法で作製した。得られた分散液中の顔料は、平均粒子径65nm、多分散指数0.17、ゼータ電位-55mVであった。

【0042】

（マゼンタ分散液）

カーボンブラックに替えて、市販のジメチルキナクリドン顔料であるファストゲン・スーパー・マゼンタ・RTS（大日本インキ化学工業（株）社製のC. I. ピグメントレッド122）を用いた以外は、上記ブラック分散液-2と同様の方法で作製した。得られた分散液中の顔料は、平均粒子径60nm、多分散指数0.17、ゼータ電位-53mVであった。

【0043】

（イエロー分散液）

カーボンブラックに替えて、市販のC. I. ピグメントイエロー顔料（クラリアント社製）を用いた以外は、上記ブラック分散液-2と同様の方法で作製した。得られた分散液中の顔料は、平均粒子径90nm、多分散指数0.16、ゼータ電位-50mVであった。

【0044】

（ブロックコポリマーの合成）

窒素雰囲気下において、2-フェノキシエチルビニルエーテル0.07mol、酢酸エチル0.254mol、及び1-イソブトキシエチルアセート1mmolをトルエン溶液中で氷冷し、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド5mmolを加え、疎水性セグメントの重合を開始した。疎水性セグメントの重合が完了した

10

20

30

40

50

後、次いで親水性セグメントとなる2-メトキシエチルビニルエーテル0.2molを添加し、ブロックコポリマーの重合を行った。重合の停止のクエンチとして、アンモニア/メタノール溶液を用いた。その後、透析にて未反応モノマー、触媒等を除去し、GPCで重合の進行を、NMRにてブロックコポリマーの同定を行ったが、何れも満足のいくスペクトルを得ることができた ($M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.1$)。

【0045】

<実施例1～8>

水性インク作製の前段階として、色材-ブロックコポリマーの複合化・コアーセル構造の形成が必要となる。そこで以下の方法で、色材-ブロックコポリマーのコアーセル化処理を行った。

【0046】

(pH制御法)

色材分散液及びブロックコポリマーを下記表1の実施例1～8に記載の割合で混合し、3分間攪拌した。その後、0.1N塩酸を液中滴下し、 $pH = 3.0 \pm 0.5$ に調整した。次いで、弱酸性状態で2時間攪拌した後、再び水酸化ナトリウム水溶液で $pH = 7.5 \pm 0.5$ に調整し、コアーセル分散液を得た。

【0047】

(ゼータ電位制御法)

0.1%のブロックコポリマー/メタノール分散液を作製し、そこへ予め作製したゼータ電位-40mV以上の色材分散液を、下記表1の実施例9及び10に記載の割合で添加し2時間攪拌した。その後攪拌しながらメタノールを減圧留去し、コアーセル分散液を得た。

【0048】

(水性インクの作製)

上記のコアーセル構造分散液に、ジエチレングリコール20%、アセチレノールEH0.15%を添加し、最終的に水性インク中の色材固形分が5%になるように水を加え、1時間攪拌した。更に得られた水性インクを、3 μ mのメンブランフィルター(東洋濾紙社製)を用いて減圧ろ過を行い、実施例の水性インクを調製した。

【0049】

(比較例1～9)

ブロックコポリマーとして、スチレン-マレイン酸共重合体を使用し、実施例1～10と同様の方法で水性インクを作製した。

【0050】

10

20

30

表 1

	色材／組成比	ポリマー／組成比	コーセル化方法	記録媒体
実施例 1	カーボンブラック／5.0	BP／5.0	pH 制御法	NP－PB (pH7.0)
実施例 2	シアン／5.0			
実施例 3	マゼンタ／5.0			
実施例 4	イエロー／5.0			
実施例 5	カーボンブラック／5.0			
実施例 6	シアン／5.0			
実施例 7	マゼンタ／5.0			
実施例 8	イエロー／5.0			
実施例 9	カーボンブラック／5.0	BP／10.0	ゼータ電位 制御法	SP101 (pH5.0)
実施例 10	カーボンブラック／5.0	BP／5.0		
比較例 1	カーボンブラック／5.0	BP／0		
比較例 2	カーボンブラック／5.0	スチレン－ マレイン酸 共重合体 ／5.0	pH 制御法	
比較例 3	シアン／5.0			
比較例 4	マゼンタ／5.0			
比較例 5	イエロー／5.0			
比較例 6	カーボンブラック／5.0			NP－PB (pH7.0)
比較例 7	シアン／5.0			
比較例 8	マゼンタ／5.0			
比較例 9	イエロー／5.0			

(BP：ブロックコポリマー)

【0051】

(評価)

前記表 1 の実施例及び比較例のインクを用いて、市販コピー用紙（普通紙）NP－PB（日本製紙社製）、及び光沢紙SP101（キヤノン社製）に記録を行った。画像形成（印字）は、水性インクジェットプリンターBJF660（キヤノン社製）を用いて行った。印字物の評価は以下のように行った。

【0052】

(耐擦過性)

印字から 12 時間以上放置後、紙面上にダスパークレープ 0815（小津産業（株）社製）を載せ、更にその上に 500 g / 12. 56 cm² の重りを載せ、5 往復したときの白紙部の汚れや、べた画像、文字印字部の擦れ具合を目視にて観察した。評価基準は下記の通りとして、評価結果を下記表 2 に示す。

○：白紙部に汚れがなく、べた画像、文字印字部の擦れがなかった。

△：白紙部にやや汚れがあり、べた画像及び文字印字部に擦った形跡が見られた。

×：白紙部に汚れがあり、べた画像及び文字印字部が擦り取られていた。

【0053】

(耐水性)

印字から12時間以上放置後、印字物を5分間水道水中に静止し、水を乾燥させた後の画像の反射濃度を測定し、耐水性試験前に対する耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め、耐水性の尺度とした。評価基準は下記の通りとして、評価結果を下記表2に示す。

○：画像濃度の残存率が90%以上であった。

△：画像濃度の残存率が80%以上90%未満であった。

×：画像濃度の残存率が80%未満であった。

【0054】

(耐光性)

印字画像部にATLAS社製Ci3000 Xenon Fade-Ometer (0.39W/m²)を300時間照射後、耐水性試験と同様に反射濃度の残存率を求め、耐光性の尺度とした。評価基準は下記の通りとして、評価結果を下記表2に示す。

○：画像濃度の残存率が90%以上であった。

△：画像濃度の残存率が80%以上90%未満であった。

×：画像濃度の残存率が80%未満であった。

【0055】

表 2

	耐擦過性	耐水性	耐光性
実施例 1	○	○	○
実施例 2	○	○	○
実施例 3	○	○	○
実施例 4	○	○	○
実施例 5	○	○	○
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	○
実施例 9	○	○	○
実施例 10	△	○	○
比較例 1	×	×	○
比較例 2	×	△	○
比較例 3	×	×	○
比較例 4	×	×	○
比較例 5	×	×	×
比較例 6	△	○	○
比較例 7	×	△	○
比較例 8	×	×	○
比較例 9	△	×	△

【0056】

まず耐光性について比較すると、色材が分散状態であるため全般的に良い結果が見られるが、耐光性の低い色材を用いた場合ではブロックコポリマーとの複合化による効果が現れているのが分かる。また耐擦過性においては、メディア上への色材堆積が予想される光沢紙では強大なバインダー効果が必要とされるため、異種のセグメントを有するブロックコポリマー（実施例で使用）と、スチレン-マレイン酸共重合体（比較例で使用）の間には顕著に差が見られる。特に、実施例 9、10 及び比較例 1 では、若干粒径の大きい分散体はより強固な定着力が必要とされるが、それをブロックコポリマーの組成比で補うことが可能であることを証明している。最後に耐水性であるが、スチレン-マレイン酸共重合体（比較例で使用）を使用した場合には色材分散液のゼータ電位の高低、若しくは色材独自に持つ物性が耐水性に大きく寄与しているが、ブロックコポリマー（実施例で使用）を使用した場合には、そのセグメントの持つ能力が水性インクでの物性として現れ、分散体の物性の影響を受けることなく、耐水性に優れた水性インクが得られている。

【0057】

次に、実施例 11、12 として、それぞれ条件の異なる被記録媒体への印字後、直後、1

分後、10分後と3回に分け耐擦過性試験を行った。試験内容・結果を表3、4に示す。

【0058】

(実施例11)

被記録媒体である市販コピー用紙（普通紙）NP-PB（日本製紙社製）を、60℃の送風乾燥機で1時間保温し、乾燥機から出した直後の熱いうちに実施例1と同様の水性インクを用いて印字試験を行った。比較として、室温状態のまま保存しておいた上記市販コピー用紙にも、同様の試験を行った（比較例11）。その結果、下記の表3の通り、被記録媒体の表面温度差に対する刺激応答による水性インクのゲル化が認められた。

【0059】

表3

	印字直後	1分後	10分後	媒体温度
実施例11	○	○	○	60℃
比較例11	×	×	△	室温

【0060】

(実施例12)

被記録媒体として、実施例11で使用した市販コピー用紙普通紙に、0.1N-HCl水溶液を霧吹き状に塗布することで表面pHの異なる評価紙を作製し、実施例1と同様の水性インクを用いて印字試験を行った。その結果、下記の表4の通り、被記録媒体表面のpHに対する刺激応答による水性インクのゲル化が認められた。

【0061】

表4

	印字直後	1分後	10分後	媒体pH
実施例12	○	○	○	2.0
	△	○	○	4.0
	×	×	△	8.0

【0062】

実施例11、12における擦過性試験をもって、温度変化、及びpH変化から生じるブロックコポリマーの刺激応答性ゲル化による定着性向上の目安とした。通常の室温、ないし中性普通紙と比較すると、各々刺激応答を示し、ゲル化と思われる状況では、印字後の早い時期から定着性の尺度となる擦過性が向上している。これは、刺激応答により定着性が向上し、結果として早い段階からの耐擦過性が得られたものである。

【0063】

【発明の効果】

本発明により、普通紙のみならず光沢紙においても画像を形成した場合、水性インクに必要とされる耐擦過性、耐水性、及び耐光性に優れた水性インクを提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

4J039 AD06 AD17 " BE01 BE02 BE08 BE12 CA03 EA35 EA36 EA38
EA43 EA46 GA24

THIS PAGE BLANK (USPTO)